

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-016768  
(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

H01G 4/12  
H01G 4/12  
H01B 1/16  
H01G 4/008

(21)Application number : 09-171420

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1997

(72)Inventor : YAMAZAKI MITSUHIRO

## (54) MANUFACTURE OF LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent inner structural failures such as delamination, cracking and the like from occurring in a laminated ceramic electronic component by a method, wherein nickel powder as the main component of inner electrode paste is specified in average grain diameter and specific surface ratio.

SOLUTION: Nickel powder 0.5 to 0.6  $\mu\text{m}$  in average grain diameter and 2.5  $\text{m}^2/\text{g}$  or less in specific surface ratio is used as the main component of nickel electrode paste used for the inner electrode of a laminated ceramic electronic component. Ethyl cellulose, mineral spirit, and terpineol are added to the nickel powder, kneaded, and dispersed into paste, and the paste is made to pass through a sieve which is 15  $\mu\text{m}$  or less in apertures, whereby the agglomerates of nickel powder are removed. By this setup, an inner structural failures such as delamination and cracking can be restrained from occurring in a laminated ceramic electronic component, when it is baked.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-16766

(43) 公開日 平成11年(1999)1月22日

(51) Int. C1.<sup>6</sup>  
H 01 G 4/12 3 6 4  
3 6 1  
H 01 B 1/16  
H 01 G 4/008

F I  
H 01 G 4/12 3 6 4  
3 6 1  
H 01 B 1/16  
H 01 G 1/01

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全4頁)

(21) 出願番号 特願平9-171420

(22) 出願日 平成9年(1997)6月27日

(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山▲崎▼ 三浩  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】積層セラミック電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ニッケル内部電極を用いる積層セラミック電子部品において、内部構造欠陥の発生がなく、高温負荷寿命試験で特性劣化の少ない信頼性の高い製品の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 平均粒径が0.5~0.6 μmで、比表面積が2.5 m<sup>2</sup>/gのニッケル粉末を用いて電極ペーストを混練後、開口径1.5 μm以下のフルイで濾過する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 積層セラミック電子部品の内部電極に用いるニッケル電極ペースト主成分のニッケル粉末として、平均粒径が0.5～0.6μmで、かつ比表面積が2.5m<sup>2</sup>/g以下である粉末を用いることを特徴とする積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のニッケル粉末に、エチルセルロース、ミネラルスピリット及びターピネオールを加えて混練・分散し、ペースト化した後に開口径が15μm以下のフリイを通過させ、ニッケル粉末の凝集物を除去した電極ペーストを用いる積層セラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、積層セラミック電子部品の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の積層セラミック電子部品の製造方法を、積層セラミックコンデンサを例に説明する。

【0003】 まず誘電体セラミック原料粉末、有機結合剤、有機溶剤を混練したスラリーを用い、セラミックグリーンシート（以下、グリーンシートと称する）を作製する。一方、内部電極用ニッケル電極ペースト（以下、電極ペーストと称する）をニッケル粉末、エチルセルロース、ミネラルスピリット及びターピネオール等をロール混練機で混練・分散して作製する。次に、前記グリーンシート面に、前記電極ペーストをスクリーン印刷で塗布し、電極ペースト中の溶剤成分を揮発・乾燥させた内部電極の形成されたグリーンシートを得る。次いで、この電極が形成されたグリーンシートを所定枚数積層、加熱圧着して積層体グリーンブロックとした後、所定形状に裁断、分離し積層体グリーンチップとする。その後分離した積層体グリーンチップを、所定の焼成温度にて焼結・磁器化させ、内部電極の露出している両端面に銀などの導電材料を塗布して外部電極を形成し、積層セラミックコンデンサを得ていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の方法では、ニッケル粉末の焼成収縮のバラツキ、およびニッケル粉末の凝集物の影響で積層セラミックコンデンサの大容量化に伴うグリーンシートの薄層化及び高積層化対応の際、デラミネーション等の内部構造欠陥や焼成後の積層セラミックコンデンサ焼結体内部にクラックの発生が増加する傾向にあり、また内部構造欠陥等が発生してなくとも特性選別工程での絶縁抵抗不良率が増え、歩留を低下させるという問題点を有していた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 前記問題点を解決するた

めに、本発明は積層セラミックコンデンサ等の電子部品に用いる内部電極用ペーストの主成分のニッケル粉末として、平均粒径が0.5～0.6μmで、かつ比表面積が2.5m<sup>2</sup>/gの粉末を用いるものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の請求項1に記載の発明は、積層セラミック電子部品の内部電極に用いるニッケル電極ペースト主成分のニッケル粉末として、平均粒径が0.5～0.6μmで、かつ比表面積が2.5m<sup>2</sup>/g以下の粉末を用いるものである。前記範囲のニッケル粉末はベースセラミックと焼成収縮挙動の整合性が取りやすくこのため積層セラミックコンデンサ誘電体層の薄膜化や高積層化対応においても、内部電極の主成分であるニッケル粉末の酸化膨脹及び収縮挙動を抑制することができ、積層体グリーンチップの焼成時に内部構造欠陥や焼成クラックの発生を低減させ、緻密で歪の少ない焼結体を得ることが可能となる。

## 【0007】 本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のニッケル粉末に、エチルセルロース、ミネラルスピリット及びターピネオールを加えて混練・分散

し、ペースト化した後に開口径が15μm以下のフリイを通過させ、ニッケル粉末の凝集物を除去するものである。バインダー及び可塑剤との混練後の電極ペースト中のニッケル粉末粒子の凝集物を除去することにより、グリーンシート面に印刷した内部電極表面の平滑性が得られ、内部電極を塗布したグリーンシートを積層、圧着時の密着性が向上するとともに、印刷した内部電極中のニッケル粉末の凝集物がグリーンシートの局部を加圧圧着時に薄くしたり、或いは亀裂を生じさせることができなくなり、焼結した積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗不良が低減でき、高信頼性の積層セラミックコンデンサを得る事が可能となる。

【0008】 以下、本発明の一実施形態を積層セラミックコンデンサを例に説明する。まず、チタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末にバインダーのポリビニルブチラール、可塑剤のフタル酸ジブチル、及び溶媒のメチルエチルケトンを所定量配合添加し、ボールミルで混合したスラリーを用いロールコート法により有効層用の厚み7μmと無効層用の50μmのグリーンシートを作製する。

【0009】 一方、内部電極ペーストとして、（表1）に示した平均粒径、及び比表面積を有するニッケル粉末に、各々エチルセルロース、ミネラルスピリット及びターピネオールを所定量添加し、ロール混練機で混練・分散した後、このペーストを（表1）に示した濾過条件のフリイを通過させニッケル電極ペーストを作製した。

## 【0010】

## 【表1】

No	ニッケル粉末特性		連通 開口径 $\mu\text{m}$	内部構造欠陥発生数		特性評価		備 考
	平均粒径 $\mu\text{m}$	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$		デラミ ネーション	クラック	絶縁不良数	高温負荷寿 命劣化数	
1	0.4	2.4	無し	5/50	11/100	—	—	*
2	0.5	3.0	無し	1/50	2/100	—	—	*
3	0.5	2.5	無し	0/50	0/100	16/1000	4/100	*
4	0.5	2.2	無し	0/50	0/100	15/1000	4/100	*
5	0.5	2.2	20	0/50	0/100	12/1000	3/100	*
6	0.5	2.2	15	0/50	0/100	4/1000	0/100	
7	0.5	2.2	10	0/50	0/100	2/1000	0/100	
8	0.6	2.0	15	0/50	0/100	3/1000	0/100	
9	0.7	1.9	15	0/50	0/100	容量バラツキ大		*

\*は比較例のデータ

【0011】次に前記厚み7 $\mu\text{m}$ のグリーンシート面に、前記電極ペーストを用いスクリーン印刷法により、所定形状の内部電極を印刷した後、90℃の温度で1分間乾燥して電極ペースト中の溶剤を揮発させたグリーンシートを必要枚数作製した。次いで、前記グリーンシートを、積層型グリーンチップ形状に裁断分離したとき内部電極が交互に異なる端面に露出するようずらして15枚積層、更にその上下部に前記50 $\mu\text{m}$ グリーンシートを3枚ずつ重ねた後、圧力500kg/cm<sup>2</sup>で加圧圧着を行い積層体グリーンブロックを作製した。このようにして作製した積層体グリーンブロックを所定形状に裁断した後、バインダー除去を行い、次に焼成炉に移し1280℃の温度で焼結を行った。その後、前記焼結体の内部電極の露出している端面に銀電極を塗布、焼付けて外部電極を形成し、更にその外部電極面に半田付性を向上させるためにメッキ処理を施して、積層セラミックコンデンサを作製した。得られた積層セラミックコンデンサの内部構造欠陥発生数と絶縁抵抗不良発生数及び高温加速寿命試験（定格電圧の4倍の電圧を85℃の温度槽中で2000時間印加）評価を行い、その結果を（表1）に示した。

【0012】（表1）に示したように、No1のニッケル粉末の平均粒径が0.4 $\mu\text{m}$ で、比表面積が2.4 $\text{m}^2/\text{g}$ の場合は、ベースセラミックのグリーンシートとの焼成収縮率差により内部欠陥のデラミネーション、及びクラックが多く発生する。No9の平均粒径が大きく比表面積が小さい場合、内部構造欠陥は発生しないもの

の、静電容量のバラツキが極めて大きくなる。しかし、その理由が明確ではない。これに対して本発明の平均粒径が0.5～0.6 $\mu\text{m}$ で比表面積が2.5 $\text{m}^2/\text{g}$ より小さいNo6～No8の場合、内部構造欠陥が発生せず、しかもIR不良の発生率も小さく、更に高温負荷寿命試験結果も満足できるものである。しかしながら平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ でも比表面積が大きいNo2は内部構造欠陥が発生する。一方平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ で比表面積が2.5 $\text{m}^2/\text{g}$ より小さいNo3～No5の場合でも、電極ペースト混練後にニッケル粉末の凝集粒子をフライで濾過しなかったり、開口径が15 $\mu\text{m}$ 以上のフライで濾過すると、ニッケル粉末の凝集粒子の影響で積層するグリーンシートが、局部的に薄くなり絶縁抵抗不良の発生率、及び高温負荷寿命試験での不良発生率が増加することが分かる。以上のように、ベースグリーンシートと焼成収縮率のマッチングが取りやすい平均粒径0.5～0.6 $\mu\text{m}$ 範囲のニッケル粉末を用い、混練後の電極ペーストを開口径15 $\mu\text{m}$ 以下のフライでニッケル粉末の凝集粒子を濾過除去することで、内部構造欠陥、及び絶縁抵抗不良の発生率が少なく、更に高温負荷寿命試験において特性劣化の発生のない、緻密で優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。また本発明の一実施形態として積層セラミックコンデンサの製造方法について説明したが、例に挙げた材料、及びグリーンシートの厚み、積層数、焼成条件等の組み合わせを変えて、その効果にはなんら影響を与えるものではない。

【0013】

【発明の効果】以上、本発明に示したように、誘電体層グリーンシートの薄膜化や高積層の場合においても、内部電極の主成分であるニッケル粉末の平均粒径と比表面積を制御することにより、ニッケル粉末の酸化、還元による焼成収縮挙動が抑制され、グリーンシートと焼成収縮率をマッチングさせることができ、焼成時に内部構造欠陥のデラミネーションやクラックの発生を低減させ、緻密で歪の少ない焼結体を得ることが可能となる。ま

た、混練後の電極ペーストを濾過することによりニッケル粉末の凝集粒子が除去され、印刷した内部電極表面の平滑性が得られ、グリーンシートの積層加圧時の接着不良や、凝集粒子によりグリーンシートが局部的に薄くなることがなく、絶縁抵抗不良も低減させることができ、信頼性の高い積層セラミックコンデンサを得ることが可能となる。